

**Method for coating a material with a binder in the form of an emulsion, binder in the form of an emulsion intended in particular for the coating method and coated material obtained**

No. Publication (Sec.) : FR2705699  
Date de publication : 1994-12-02  
Inventeur : MARIUS MULLER; JEAN-CLAUDE EUDIER; LUC BOULIEZ JEAN  
Déposant : SIVIA (FR)  
Numéro original : ☐ FR2705699  
No. d'enregistrement : FR19930006142 19930524  
No. de priorité : FR19930006142 19930524  
Classification IPC : E01C7/20; C04B26/26; B05D1/00; B05D7/24  
Classification EC : C04B26/26, C08L95/00, E01C7/18, E01C19/10G3  
Brevets correspondants :

---

**Abrégé**

---

The invention relates to a method for coating a material crushed from massive rocks or alluvial rocks, with a binder, consisting in bringing the said binder into contact with the said material in a mixer, characterised in that the binder is in the form of an emulsion, the said emulsion being obtained by mixing an inverse water-in-oil emulsion of the said binder and a direct oil-in-water emulsion of the said binder. A further subject of the invention is the binder emulsion intended in particular for implementing

the method and the coated material obtained by the said method. 

---

Données extraites de la base de données esp@cenet - I2

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 705 699**

②① N° d'enregistrement national : **93 06142**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : E 01 C 7/20 , C 04 B 26/26 , B 05 D 1/00 , 7/24

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 24.05.93.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : *SIVIA Société Anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Muller Marius, Eudler Jean-Claude et  
Boullez Jean Luc.

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 02.12.94 Bulletin 94/48.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf  
Warcoln Ahner.

⑤④ Procédé d'enrobage d'un matériau par un liant sous forme d'émulsion, liant sous forme d'émulsion destiné  
notamment au procédé d'enrobage et matériau enrobé obtenu.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'enrobage, d'un ma-  
tériel concassé de roches massives ou de roches alluvion-  
naires, par un liant consistant à mettre en contact dans un  
malaxeur ledit liant avec ledit matériau, caractérisé en ce  
que le liant est sous la forme d'une émulsion, ladite émul-  
sion étant obtenue par mélange d'une émulsion inverse  
eau dans huile dudit liant et d'une émulsion directe huile  
dans eau dudit liant.

L'invention a également pour objet l'émulsion de liant  
destinée notamment à mettre en œuvre le procédé et le  
matériau enrobé obtenu par ledit procédé.

FR 2 705 699 - A1



La présente invention a pour objet un procédé d'enrobage d'un matériau provenant du concassage de roches massives ou alluvionnaires par un liant, le procédé consistant à mettre en contact dans un malaxeur ledit liant avec ledit matériau.

5 L'invention concerne également un liant sous forme d'émulsion destiné notamment à mettre en oeuvre le procédé d'enrobage et le matériau ainsi obtenu.

Les matériaux convenant pour la présente invention sont tous les matériaux provenant du concassage de roches massives ou alluvionnaires  
10 ainsi que les graves ou les sables naturels, ces matériaux étant ceux utilisés de façon courante en technique routière.

Un des procédés d'enrobage traditionnel de ce type de matériau consiste à mélanger le matériau divisé avec un liant sous forme d'une émulsion cationique classique "huile dans eau" de bitume.

15 Toutefois, le résultat de l'enrobage des matériaux par émulsion de bitume dépend en grande partie de la nature minéralogique des matériaux ainsi que de la proportion de fines ("partie inférieure à 80 microns") présente dans la courbe granulométrique.

De plus, dans le procédé d'enrobage traditionnel du type enrobé  
20 denses à froid ou graves émulsion, l'un des inconvénients est la perte d'une partie de l'eau contenue dans le mélange.

Il a bien été proposé dans le brevet français 2 175 610 de remplacer l'émulsion de bitume traditionnelle par une émulsion de bitume modifiée.

25 On a également proposé d'enrober séparément les parties fines de granulométrie inférieure à 2 mm avant de les réintroduire en cours de malaxage.

Néanmoins, ceci entraîne un surcoût important des matériaux enrobés (liant plus cher et plus rigide dans le cas du liant modifié selon le  
30 brevet FR 2 175 610 et un double enrobage dans le cas de l'enrobage séparé des fines de faible granulométrie).

La présente invention a pour objet un procédé permettant d'éviter les inconvénients précédemment cités, c'est-à-dire notamment permettant de s'affranchir des contraintes liées à la courbe granulométrique (proportion de fines) et ce, en un seul enrobage.

5 L'invention a encore pour objet de proposer un procédé évitant une perte en eau substantielle du mélange.

Un autre objet de la présente invention est également de proposer un procédé permettant d'obtenir des enrobés à froid de type fermé dont toutes les surfaces de matériau sont recouvertes de liant et  
10 pouvant être stockées durant plusieurs jours avant leur mise en place.

Selon la présente invention, le procédé d'enrobage est caractérisé en ce que le liant est sous la forme d'une émulsion, ladite émulsion étant obtenue par mélange d'une émulsion inverse eau dans huile dudit liant et d'une émulsion directe huile dans eau dudit liant.

15 Parmi les liants convenant pour la présente invention, on peut citer le bitume ou le brai de houille, bien que l'emploi de ce dernier liant connaisse aujourd'hui une certaine récession.

D'autres liants équivalents peuvent également être utilisés. Par exemple, on pourra utiliser dans le cadre de ce procédé un mélange de  
20 bitume et de bitume fluide ("cut back") 0/1 chauffé à 130°C, la proportion de bitume fluide ("cut back") dans le mélange pouvant varier de 0 à 100 %.

En général, tous les liants hydrocarbonés bien connus peuvent être utilisés pour mettre en oeuvre le procédé, notamment les hydrocarbures oléfiniques non saturés tels que le polyéthylène, le polypropylène,  
25 le polybutène, le polystyrène ou des mélanges de ceux-ci comme cela est décrit dans le brevet français n° 1 248 940 ou le brevet américain 4 529 407. Néanmoins, sur un plan économique, il est préférable d'utiliser le bitume.

Il faut comprendre que de façon générale, l'invention n'est pas  
30 limitée à l'emploi d'un liant strictement identique pour former l'émulsion huile dans eau et l'émulsion eau dans huile. Bien qu'évidemment, cette mise en oeuvre soit la plus aisée industriellement, on pourra utiliser sans nuire à l'invention des liants de composition différente pour l'une et l'autre des émulsions.

Il est bien connu que de façon générale, une émulsion est formée par mélange d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse, l'émulsion étant stabilisée par un système émulsifiant.

5 Dans le cadre de la présente invention, l'émulsion inverse est de préférence une émulsion cationique, c'est-à-dire que le système émulsifiant comprend un ou plusieurs surfactants cationiques notamment ceux présentant des groupes amines.

On peut citer à titre indicatif toutes les chaînes hydrocarbonées présentant un ou plusieurs groupes amines tels que l'amine de coprah et la  
10 diamine propylène de suif. Afin de former le groupement  $\text{NH}_4^+$  ce système comprend également un ou plusieurs composés acides permettant de céder un proton. Parmi ces composés, on peut citer les acides organiques comme l'acide acétique cristallisable ou les acides minéraux comme l'acide chlorhydrique. D'autres systèmes émulsifiants cationiques peuvent égale-  
15 ment convenir. Il est ainsi possible de remplacer l'émulsifiant cationique de type amine par un amido-amine, une imidazoline, un ammonium quaternaire ou tout autre émulsifiant traditionnel des bitumes.

L'émulsion comprend également de préférence une huile légère assurant une meilleure interface entre le matériau à agglomérer et le  
20 liant. Ces huiles légères sont généralement des distillats notamment aromatiques de produits pétroliers. Parmi ces huiles légères, on peut citer l'huile de houille, issue de la distillation entre 170 et 300°C ou l'huile de pétrole, issue de la distillation entre 170 et 350°C, des goudrons correspondants.

25 On pourra également utiliser le distillat obtenu par le procédé décrit dans le brevet français 2 510 133 qui est notamment une huile aromatique obtenue par distillation sous une pression de 8 kPa à 310°C.

Toutes ces huiles sont encore appelées huile de fluxage car elles permettent la fluidification du bitume.

30 Selon une variante de l'invention, l'émulsion inverse cationique est formée par mélange de l'huile légère puis, sous agitation, d'émulsifiant cationique de type amine diamine ou polyamine puis d'une acide minéral ou organique et enfin d'eau. Le mélange est ensuite introduit en même temps que le liant dans un émulsionneur industriel.

Selon un mode préféré de réalisation du procédé selon l'invention, l'émulsion inverse cationique est formée en poids de :

- 0,5 à 5 % de système émulsifiant,
- 45 à 80 % de liant,
- 5      - 10 à 40 % d'eau,
- 0 à 10 % d'huile de fluxage.

De préférence encore, l'émulsion inverse cationique est formée en poids de :

- 1 à 4 % de système émulsifiant,
- 10      - 50 à 75 % de liant,
- 15 à 40 % d'eau,
- 1 à 8 % d'huile de fluxage.

L'émulsion obtenue est une dispersion d'une phase aqueuse dans une phase huileuse telle que le bitume ou tout autre hydrocarbure  
15      équivalent.

L'émulsion directe cationique convenant pour le procédé selon l'invention est bien connue de l'homme du métier et est généralement formée du système émulsifiant cationique indiqué précédemment pour l'émulsion inverse.

20      On pourra également utiliser une émulsion cationique telle que décrite dans le brevet français n° 2 175 610.

De préférence, l'émulsion cationique directe sera formée en poids de :

- 45 à 80 % de liant,
- 25      - 0,5 à 5 % d'émulsifiant,
- 10 à 40 % d'eau,
- 0 à 10 % d'huile de fluxage.

Selon un mode de mise en oeuvre du procédé, dans un bac muni d'un agitateur, on introduit une huile de houille ou une huile de pétrole  
30      aromatique dont le point initial de distillation est compris entre 150 et 220°C et le point final entre 300 et 500°C, cette huile est additionnée sous agitation d'émulsifiants cationiques de type amine, diamine ou polyamine,

puis d'un acide minéral ou organique et enfin d'eau (l'émulsifiant peut être également un amido-amine, une imidazoline, un ammonium quaternaire ou tout autre émulsifiant traditionnel des bitumes). Après agitation, le mélange est introduit en même temps que le liant dans un émulsionneur  
5 industriel. L'émulsion obtenue qui est une dispersion d'une phase aqueuse dans le bitume est alors mélangée dans une cuve avec une émulsion cationique classique de bitume pour donner l'émulsion finale selon l'invention.

De préférence, on mélange entre 10 et 40 % en poids d'émulsion  
10 inverse et 60 et 90 % d'émulsion décrite, avantageusement 15 et 35 %, 65 et 85 % respectivement.

Le mélange des deux émulsions est ensuite introduit dans un malaxeur contenant un mélange de matériau concassé dont la courbe granulométrique peut être comprise entre 0 et 20 mm, 0 et 6 mm, 0 et  
15 10 mm, 0 et 14 mm, selon les cas.

Après un temps déterminé de malaxage généralement de l'ordre de 1 à 2 mn, toutes les surfaces des matériaux sont enrobées et le mélange reste manipulable durant plusieurs jours.

Selon une variante préférée 2 à 20 parties de l'émulsion de liant  
20 sont introduites pour 100 parties de matériaux concassés.

L'invention a également pour objet une émulsion de liant résultant du mélange d'une émulsion inverse eau dans huile dudit liant et d'une émulsion directe huile dans l'eau dudit liant, telle que définie précédemment, destinée notamment à l'enrobage d'un matériau concassé.

25 L'invention a également pour objet les matériaux enrobés obtenus par le procédé précédemment décrit.

Ces matériaux présentent les qualités suivantes :

- stockabilité de plusieurs jours,
- pas de perte d'eau,
- 30 - mise en place aisée par des moyens mécaniques (finisseur, niveleuse) ou manuels,
- liaison avec les sous couches, sans couche d'accrochage,
- ni fluage ni ornierage sous la circulation.

L'invention sera maintenant décrite par des exemples de réalisation tels qu'ils sont exposé ci-dessous.

Selon un mode général de préparation de l'émulsion de liant commun à tous les exemples ci-après, la fabrication de l'émulsion s'effectue de la façon suivante :

Dans un bac muni d'un agitateur, on introduit une huile de houille ou une huile de pétrole aromatique cette huile est additionnée sous agitation d'émulsifiants cationiques, puis d'un acide minéral ou organique et enfin d'eau. Après agitation, le mélange est introduit en même temps que le liant dans un émulsionneur industriel. L'émulsion obtenue qui est une dispersion d'une phase aqueuse dans le bitume est alors mélangée dans une cuve avec une émulsion cationique classique de bitume pour donner l'émulsion finale selon l'invention. Le mélange est ensuite introduit dans un malaxeur contenant un mélange de matériaux concassés.

15

#### Exemple I

Dans un récipient muni d'un agitateur, on mélange dans l'ordre :  
64 kg d'une huile de houille de distillation comprise entre 170°C et 300°C,

20

6 kg d'une amine de coprah,  
6 kg d'une diamine propylène de suif,  
5 kg d'acide acétique cristallisable, .  
270 kg d'eau.

Le mélange est chauffé jusqu'à 40°C puis il est introduit dans un autre récipient muni également d'un agitateur et contenant 650 kg d'un liant constitué d'un mélange de bitume fluide ("cut back") et de bitume. Le mélange est chauffé à 130°C pendant un temps approprié.

25

L'émulsion inverse obtenue contient 27 % d'eau, 73 % de liant et 2 % de système émulsifiant.

30

L'émulsion obtenue est mélangée avec une émulsion directe cationique de bitume ayant un test au filler siliceux de 120, un pH de 4 et une teneur en liant de 60 %. La proportion du mélange est de 23 % pour l'émulsion inverse et 77 % de l'émulsion traditionnelle.



7 parties en poids du mélange final sont introduites dans un malaxeur contenant 100 parties d'un mélange de matériaux concassés dont 6 % passent au tamis de 80 microns et 100 % au tamis de 6,3 mm. Après 30 secondes de malaxage toutes les surfaces des matériaux sont enrobées et le  
5 mélange reste manipulable durant plusieurs jours.

#### Exemple II

Cet exemple est identique à l'exemple I, mis à part que l'huile de houille est remplacée par une huile de pétrole de distillation 170°C à  
10 350°C.

#### Exemple III

Cet exemple est identique à l'exemple I, mis à part que l'acide acétique est remplacé par un acide chlorhydrique.  
15

#### Exemple IV

Cet exemple est identique à l'exemple I mais le matériau concassé présente une granulométrie qui s'échelonne de 0 à 20 mm.

#### 20 Exemple V

Cet exemple est identique à l'exemple I mis à part le fait que l'émulsion de bitume classique est remplacée par une émulsion de bitume modifié, tel que décrit dans le brevet français 72 09118.

Les matériaux obtenus selon ces exemples présentent les  
25 propriétés telles qu'indiquées dans la description.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé d'enrobage d'un matériau, notamment un matériau concassé de roches massives ou de roches alluvionnaires, par un liant, consistant à mettre en contact dans un malaxeur ledit liant avec ledit matériau, caractérisé en ce que le liant est sous la forme d'une émulsion, ladite émulsion étant obtenue par mélange d'une émulsion inverse eau dans huile dudit liant et d'une émulsion directe huile dans eau dudit liant.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsion inverse est de type cationique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'émulsion inverse cationique est formée en poids de :
- 0,5 à 5 % de système émulsifiant,
  - 45 à 80 % de liant,
  - 10 à 40 % d'eau,
  - 0 à 10 % d'huile de fluxage.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'émulsion inverse cationique est formée en poids de :
- 1 à 4 % de système émulsifiant,
  - 50 à 75 % de liant,
  - 15 à 40 % d'eau,
  - 1 à 8 % d'huile de fluxage.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le système émulsifiant est formé d'un ou plusieurs surfactants cationiques présentant des groupes amines et un ou plusieurs composés acides permettant de céder un proton.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsion directe est une émulsion cationique, de préférence formée en poids de :
- 45 à 80 % de liant,
  - 0,5 à 5 % d'émulsifiant,
  - 10 à 40 % d'eau,
  - 0 à 10 % d'huile de fluxage.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant est le bitume.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on mélange 10 à 40 % d'émulsion inverse et 60 à 90 % d'émulsion  
5 directe en poids.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange des deux émulsions est introduit dans un malaxeur contenant un mélange de matériaux concassés dont la courbe granulométrique est comprise entre 0 et 20 mm.

10. Emulsion de liant telle que définie aux revendications 1 à 8, destinée notamment à mettre en oeuvre le procédé de l'une des revendications 1 à 9.

11. Matériau enrobé obtenu par le procédé de l'une des revendications 1 à 9.

15

20

25

30

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2705699

N° d'enregistrement  
national

FA 485768  
FR 9306142

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |  | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|--|--|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   |   |
| A  | DE-A-21 20 094 (VOLKER) 28 Décembre 1972<br>* page 8; exemple 1 *<br>* revendications 1-10 *<br>---  | 1-11  |
| A  | DATABASE WPI<br>Week 7919, 3 Avril 1979<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 36138B<br>'Underbody coating composition for motor<br>cars'<br>& JP-A-54 041 939 (NIPPON TOKUSHU TORYO) 3<br>Avril 1979<br>* abrégé *<br>---                       | 1-11  |
| A  | DATABASE WPI<br>Week 9104, 7 Décembre 1990<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 026375<br>'Asphalt composition for back-filling e.g.<br>in tunnel construction'<br>& JP-A-2 296 869 (MITSUI CYANAMID) 7<br>Décembre 1990<br>* abrégé *<br>----- | 1-11  |
|  |  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. CL.5)             |
|  |  | C08L  |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examineur   |
| 21 Février 1994  |  | Oudot, R  |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  |  |   |
| <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br/>autre document de la même catégorie<br/>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication<br/>ou arrière-plan technologique général<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br/>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br/>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>*****</p> <p>A : membre de la même famille, document correspondant</p> |  |   |

1  
EPO FORM 1503 (01.82) (P04CL5)